



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

**MONOGRAFIA**

**PRODUÇÃO DOS ÓXIDOS DE ÍTRIO ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) E ALUMÍNIO ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )  
ATRAVÉS DA ROTA SOL-GEL MODIFICADA COM SOLUÇÃO DE  
PVA**

**POR**

**JÉSSICA CARLA DA CUNHA CARVALHO**

**CIDADE UNIVERSITÁRIA “PROF. JOSÉ ALOÍSIO DE CAMPOS”  
SÃO CRISTÓVÃO-SERGIPE**

**2017**

JÉSSICA CARLA DA CUNHA CARVALHO

**PRODUÇÃO DOS ÓXIDOS DE ÍTRIO ( $Y_2O_3$ ) E ALUMÍNIO ( $Al_2O_3$ )  
ATRAVÉS DA ROTA SOL-GEL MODIFICADA COM SOLUÇÃO DE  
PVA**

Monografia apresentada a  
Universidade Federal de Sergipe como  
requisito obrigatório para obtenção do  
grau Bacharelado em Física.

Orientador: Dr. Mário Ernesto Giroldo Valerio  
Co-orientador: Dr. Giordano Frederico da Cunha Bispo

**CIDADE UNIVERSITÁRIA “PROF. JOSÉ ALOÍSIO DE CAMPOS”  
SÃO CRISTÓVÃO-SERGIPE**

**2017**



Dedico esse trabalho a minha mãe Rosangela, minha vó zita (in memória), aos meus irmãos Rafael e Livia e aos meus sobrinhos Anna Luiza e Rvan.

## Agradecimentos

Agradeço primeiramente a **Deus** por me capacitar a chegar até aqui. Obrigada Senhor.

Ao meu orientador, **Dr. Mario Ernesto** por toda dedicação, paciência, amizade, incentivo e sabedoria para ajudar a subir mais esse degrau na vida. Muito obrigada.

Muito obrigado a minha mãe **Rosangela**, por toda dedicação, paciência, amor e esforço feito para que eu pudesse realizar mais essa etapa na vida, só tenho que agradecer por sempre incentivar e torcer por minhas vitórias. Minha **Vó zita (in memoria)** que nunca mediu esforços para ajudar a sua neta. Obrigada

Aos meus irmãos **Rafael e Dani** por sempre estar ao meu lado e por ter me presenteado na vida com meus maiores amores **Anna Luisa e Ryan**. Valeu!

Meu primo e co-orientador **Giordano Frederico**, muito obrigada dedicação e empenho para que eu pudesse concluir mais essa etapa.

A minha família muito obrigada, agradeço a Deus todos os dias por fazer parte dessa **família Buscapé**.

**Capes, CNPQ** pelo seu apoio financeiro.

A todos os professores que me ajudaram na minha formação acadêmica. Muito obrigado pelas discussões e por sempre estar disposto a ajudar. Muito obrigada em especial por os professores **Osmar, Gerson, Ronaldo, Marcia, André Mauricio e Marcos Vinicius**.

Ao meu **grupo de pesquisa LPCM**, que nesse tempo me ajudaram também a crescer no conhecimento e me incentivar a prosseguir. Em especial a **Claudiane** por todo tempo gasto comigo, por estar sempre disposta a conversar, apoiar e incentivar, obrigada pelas mensagens trocadas, as palavras amigas, toda dedicação e cuidado com meu trabalho. Agradeço também a **Barbara** por todo tempo gasto comigo, **Adriano** pela dedicação e os conselhos, **Simone** valeu, sempre disposta ajudar, a **Verônica** por ter aconselhado e incentivado a iniciar a vida de pesquisadora e a **Felipe** por sua amizade, sua torcida e ajuda. A técnica nota 10 **Claudinha**, obrigada por todo café e conversa. Obrigada por tudo, não poderia concluir esse trabalho sem ajuda de todos.

**Peixinhos Schrödinger**, por todo café, risadas, estudo e apoio. Tudo ficou mais fácil e divertido com vocês!

Meu cunhado **Ernades** e as minhas Cunhadas **Camila e Silvana** por fazer parte da minha vida. Vocês são os melhores! A minha sogra **Cleide** por todo carinho, apoio e dedicação e ao meu sogro **Rosembergue** por sempre estar disposto ajudar.

Muito obrigado aos meus amigos, por compreender a minha ausência, por apoiar e em especial a **Sonja, Jéssica Brito, Sthefani, Elisangela e Auri Junior**, por cada carona e por cada tempinho gasto comigo. Valeu!

Ao meu namorado, amigo, cúmplice **Johansson!** Pelo carinho, dedicação, amizade, paciência, amor e apoio incondicional. Muito obrigado!! S2

Mais uma vez, a todos os meus sinceros agradecimentos

## Sumário

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1- INTRODUÇÃO .....</b>  | <b>12</b> |
| <b>2- OBJETIVO .....</b>  | <b>12</b> |
| <b>3- REVISÃO DA LITERATURA .....</b>   | <b>13</b> |
| <b>3.1- ROTA SOL-GEL COM ÁLCOOL POLIVINÍLICO .....</b>                              | <b>13</b> |
| <b>3.2- ÓXIDO DE ÍTRIO (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) .....</b>                       | <b>14</b> |
| <b>3.3- ÓXIDO DE ALUMÍNIO .....</b>   | <b>14</b> |
| <b>4- MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>  | <b>15</b> |
| <b>4.1-INTRODUÇÃO .....</b>   | <b>15</b> |
| <b>4.2- PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS .....</b>   | <b>15</b> |
| <b>4.3- ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG).....</b> | <b>17</b> |
| <b>4.4- DIFRAÇÃO DE RAIO X (DRX) .....</b>  | <b>18</b> |
| <b>4.5- A EQUAÇÃO DE SCHERRER E CÁLCULO TAMANHO DO CRISTALITO .....</b>             | <b>19</b> |
| <b>4.6- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....</b>                         | <b>20</b> |
| <b>5- RESULTADOS E DISCURSÕES .....</b>   | <b>21</b> |
| <b>5.1- ANÁLISE TÉRMICA Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>                        | <b>21</b> |
| <b>5.2- DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</b>                | <b>23</b> |
| <b>5.3- TAMANHO DE CRISTALITO.....</b>  | <b>25</b> |
| <b>5.4- MICROSCOPIA ELETRÔNICA VARREDURA (MEV) .....</b>                            | <b>27</b> |
| <b>5.5- ANÁLISE TÉRMICA Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>                         | <b>28</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>5.6- DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....</b>                    | <b>29</b> |
| <b>5.7- TAMANHO DE CRISTALITO.....</b>                  | <b>32</b> |
| <b>5.8-MICROSCOPIA ELETRÔNICA VARREDURA (MEV) .....</b> | <b>33</b> |
| <b>6-CONCLUSÕES .....</b>                               | <b>34</b> |
| <b>7 – PRÓXIMAS ETAPAS DO TRABALHO .....</b>            | <b>35</b> |
| <b>8 – BIBLIOGRAFIA .....</b>                           | <b>35</b> |

## Resumo

O presente trabalho busca investigar a produção dos óxidos Alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e de Ítrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), através da rota sol-gel modificada com solução de PVA. Esta rota foi escolhida por apresenta qualidades como menor grau de impurezas e menor custo, obtendo assim partículas com tamanho controlado. Neste processo, foram verificadas diferentes temperaturas com uma etapa de variação dos valores do pH na produção dos xerogeis. Buscando assim avaliar a influência deste parâmetro na formação das fases desejadas. Foram produzidas amostras do  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  variando os pH's de  $\sim 0$  a 3. Os resultados da Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (DTA/TG), indicaram as condições do tratamento térmico. Os xerogéis de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , foram calcinados variando a temperatura de patamar de  $500^\circ\text{C}$  à  $800^\circ\text{C}$  por 1h, enquanto os xerogéis de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , foram calcinados variando a temperatura de patamar de  $900^\circ\text{C}$  à  $1100^\circ\text{C}$  utilizando o mesmo tempo de patamar. As medidas de Difração de Raios X (DRX), foram realizadas para analisar quais padrões que eram formadas as diferentes fases e quais as influências dos parâmetros de síntese nas mesmas. Contudo os resultados demostraram que a variação de pH, não altera a formação da fase  $\chi$ -alumina do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $900^\circ\text{C}/1\text{h}$ , bem como a fase da  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $1100^\circ\text{C}/1\text{h}$ . Para as amostras de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , a variação de pH favoreceu a formação da fase do  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , em temperaturas menores. A estimativa do tamanho do cristalito pela Equação Scherrer mostra que para  $\text{Y}_2\text{O}_3$  os cristalitos têm tamanhos de 9 nm e para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 50 nm ambos com pH3. As imagens de Microscopia Eletrônica Varredura (MEV) mostraram que para o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as partículas são esféricas e estão aglomeradas. As partículas do  $\text{Y}_2\text{O}_3$  têm formato esponjoso com poros nanométricos.

Palavras chaves:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , nanomateriais, Sol-Gel com PVA.

## Abstract

The present work investigates the production of Aluminum ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and Yttrium ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) Oxides by sol-gel route modified with PVA solution. This route was chosen due to the lower degree of impurities and lower costs, as compared to other sol-gel routes. In order to obtain particles of controlled size, different calcination temperatures were investigated. The influence of the pH values of the xerogels were also considered. Samples of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with pH ranging from  $\sim 0$  to 3 were produced. The results of the Differential Thermal Analysis and Thermogravimetric Analysis (DTA / TG) indicated the conditions of the heat treatments.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  samples were calcined in temperatures from  $500^\circ\text{C}$  to  $800^\circ\text{C}$  for 1 hour, while for the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  the temperatures were varied in the range from  $900^\circ\text{C}$  to  $1100^\circ\text{C}$  using the calcination time. X-ray diffraction (XRD) measurements were performed to analyze the different crystalline phases formed and the influence of the synthesis parameters on them. The results show that a pH variation showed no influence on the formation of the cubic phase of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  at  $900^\circ\text{C}$  / 1h as well as the  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  phase at  $1100^\circ\text{C}$  / 1h. For  $\text{Y}_2\text{O}_3$  samples, a variation of pH favored the  $\text{Y}_2\text{O}_3$  phase formation at lower calcination temperatures. The crystallite size were calculated using the Scherrer equation and the results showed that for  $\text{Y}_2\text{O}_3$  the sizes are around 9 nm and for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  the crystallite sizes are around 50 nm, both for samples produced with starting pH3. The images of Scanning Electron Microscopy (SEM) show that for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles are spherical and are agglomerated. The  $\text{Y}_2\text{O}_3$  particles have a spongeous shape with nanometric pores.

**Keywords:**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , nanomaterials, Sol-Gel with PVA.

## Lista de Figuras

|   |    |
|---|----|
| Figura 3.2- Ilustração da estrutura cristalina da ítria, padrão ICSD 82420 [15]. .....  | 14 |
| Figura 3.3- Ilustração das estruturas cristalinas da $\alpha$ -alumina, padrão ICSD 73725 [18] e $\chi$ -alumina, padrão ICSD 66558 [16].....               | 15 |
| Figura 4.2- Fluxograma da etapa de produção dos pós cerâmicos .....   | 16 |
| Figura 4.4- Esquema de difração de raios-x, segundo a lei de Bragg .....  | 19 |
| Figura 4.5-Modelo de Scherrer para o cálculo de tamanho de Cristalito [21].....   | 20 |
| Figura 5.1- DTA/TG do xerogel de Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) produzido pH~0.....  | 22 |
| Figura 5.1.1-Análise Termogravimetria diferencial do xerogel de Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) do pH~0 a parti de 700°C.....                           | 22 |
| Figura 5.2- Difratoograma das amostras da Alumina da solução pH~0 produzidas em diferentes temperaturas. ....   | 23 |
| Figura 5.2.1-Difratogramas das amostras da Alumina produzida á 900°C/1h com variação pH. ....   | 24 |
| Figura 5.2.2 Difratoogramas das amostras da Alumina produzida á 1000°C/1h com variação pH. ....   | 25 |
| Figura 5.23- Difratoogramas das amostras da Alumina produzida á 1100°C/1h com variação pH. ....   | 25 |
| Figura 5.3- Gráfico do tamanho de cristalito (nm) versus Variação pH para as amostras produzidas a 900°C/1h do $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....                | 26 |
| Figura 5.3.1- Gráfico do tamanho de cristalito (nm) versus Variação pH para as amostras produzidas a 1100°C/1h do $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....             | 27 |
| Figura 5.4- Micrografias obtidas por MEV da amostra do $\text{Al}_2\text{O}_3$ produzido a 1100°C/1h com pH~0 tiradas de diferentes regiões da amostra..... | 28 |
| Figura 5.5-DTA/TG do xerogel de ítria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) produzida com PH ~0.....   | 29 |



|   |    |
|---|----|
| Figura 5.5.1-Análise Termogravimétrico diferencial do xerogel de ítria ( $Y_2O_3$ ) do pH ~0 a parti de 400°C.....                          | 30 |
| Figura 5.6-Difratogramas das amostras de Ítria da solução com pH~0 produzidas a com diferentes pH. ....                                     | 30 |
| Figura 5.6.1-Difratogramas das amostras de Ítria da solução produzidas a 500°C/1h com diferentes pH.....                                    | 31 |
| Figura 5.6.3- Difratogramas das amostras de Ítria da solução produzidas a 700°C/1h com diferentes pH.....                                   | 31 |
| Figura 5.6.3- Difratogramas das amostras de Ítria da solução produzidas a 700°C/1h com diferentes pH.....                                   | 32 |
| Figura 5.6.4- Difratogramas das amostras de Ítria da solução produzidas a 800°C/1h com diferentes pH.....                                   | 32 |
| Figura 5.7- Gráfico do tamanho de cristalito (nm) versus Variação pH para as amostras $Y_2O_3$ em diferentes temperaturas.....              | 32 |
| Figura 5.8- Micrografias obtidas por MEV da amostra do $Y_2O_3$ produzido a 700°C/1h com pH~0 tiradas de diferentes regiões da amostra..... | 34 |

## 1- Introdução

Óxidos metálicos nanocristalinos são materiais de grande interesse científico e tecnológico, devido às propriedades singulares que podem exibir, uma vez que, em escala nanométrica, espera-se que as propriedades estruturais e eletrônicas do material sofram forte influência do tamanho dos cristais. Essas propriedades diferenciadas abrem diversas frentes de aplicação para esses materiais, a exemplos de: fabricação de circuitos eletrônicos, dispositivos fotônicos, nanosensores, marcadores biológicos, catalisadores[1].

Utilizando os conhecimentos em nanotecnologia, busca-se aprimorar e criar novos métodos que possibilitem a produção de materiais em escala nanométrica, sem que haja mudanças bruscas na linha de produção da indústria, possibilitando assim, sua aplicação em larga escala[2].

Nestes estudos, foram produzidos os óxidos de Ítrio ( $Y_2O_3$ ) e Alumínio ( $Al_2O_3$ ), onde o objetivo foi verificar qual a influência do valor do pH do xerogel e da temperatura de calcinação na etapa de síntese no processo de produção destes materiais, bem como, se a variação desses valores induz a alguma mudança estrutural.

As produções dos óxidos foram realizadas através da rota sol-gel modificada com PVA. Esta rota consiste na dispersão dos sais metálicos em meio aquoso com adição da solução de álcool polivinílico (PVA)[2].

No processo de produção dos óxidos de ítrio e alumínio foi possível empregar o método de síntese com grande simplicidade metodológica, baixa toxicidade e baixo custo de produção, contribuindo assim no desenvolvimento de materiais de alto impacto tecnológico, porém, com baixo custo de mercado.

## 2- Objetivo

O objetivo principal desta monografia foi investigar os parâmetros de síntese para a produção dos Óxidos de Alumínio ( $Al_2O_3$ ) e Ítrio ( $Y_2O_3$ ) em escala nanométrica pelo método sol-gel modificado com PVA. Como objetivo secundário deseja-se controlar a formação microestruturada das partículas de ambos os óxidos utilizando a variação de pH e das temperaturas de produção como parâmetros.

### **3- Revisão da Literatura**

#### **3.1- Rota sol-gel com Álcool Polivinílico**

O método sol-gel tem sido desenvolvido desde 1845 quando Ebelmen reportou a formação de um sólido transparente pela hidrólise lenta de um ester de sílica [3][4].

Daí por diante vários tipos de métodos sol-gel têm sido muito desenvolvidos e estudados nos pela indústria cerâmica devido à simplicidade da metodologia, alta pureza, baixas temperaturas, aplicabilidade e boa homogeneidade química finos.

O método sol-gel é caracterizado por duas fases, a primeira etapa sol, onde ocorre a dispersão das partículas coloidais estáveis em um líquido, e uma segunda etapa gel, que é estrutura polimérica que imobiliza a fase líquida no seu interstício. Para finalizar ocorre a remoção da fase líquida presas nos interstícios por aquecimento, onde a fase é removida por difusão do seu vapor para superfície[5]. Após a remoção do líquido preso nos interstícios tem-se uma estrutura esponjosa conhecida como xerogel.

Na forma convencional, este método possui algumas desvantagens como, por exemplo, redução de volume associado a secagem e alta toxicidade das soluções[4]. Além disso, o alto custo dos reagentes tem sido apontado como uma limitação para a aplicação em escala industrial [6]. Em 1995, S. Kumar Saha et, al propôs a utilização de PVA para produção de óxidos. A proposta era de um processo de sol-gel modificado onde envolve desidratação da solução aquosa homogenia formada por nitratos e álcool polivinílico (PVA). A pirólise desta mistura homogênea orgânica resulta na matéria orgânica desejada [7].

A simplicidade da metodologia, alta pureza, baixas temperaturas, aplicabilidade e boa homogeneidade química são decisivos para o desenvolvimento de soluções de precursores adequadas para a formação de um gel homogêneo, sem nenhuma segregação de fase durante a transição sol-gel [5].

O Álcool polivinílico (PVA) auxilia na homogeneização e distribuição dos íons metálicos nas estruturas dos polímeros e inibe sua segregação na forma de precipitados da solução [7]. A rota sol-gel modicada com PVA é uma rota simples, com menor custo, com auto grau de pureza e versátil quando comparada a outras rotas com Pechini [8], combustão e sol-gel proteico [9]. Vários fatores influência na produção dos óxidos, entre estes fatores estão, a temperatura de calcinação e o pH da solução de partida. Estes dois efeitos foram investigados nesse trabalho.

### 3.2- Óxido de Ítrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )

O óxido de Ítrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), também conhecido como Ítria, possui uma estrutura do tipo cúbica de corpo centrado (bcc) e pertence ao grupo espacial  $Ia\bar{3}$ , com parâmetros de rede  $a, b, c = 10,6038 \text{ \AA}$  e ângulos  $\alpha, \beta, \gamma = 90,00^\circ$  [10]. Os íons de Y estão dispostos em dois sítios octaédricos não equivalentes com simetria local  $C_2$  (átomos em verde na Figura 1) e  $C_{3i}$  (átomos em laranja na Figura 3.2) [11]. A Figura 1 apresenta a estrutura da Ítria diferenciando os dois sítios de  $\text{Y}^{3+}$ . De acordo com o diagrama de fases do sistema Y-O, a fase bcc da ítria é estável até próximo da sua temperatura de fusão,  $\sim 2430^\circ\text{C}$  [12].

Próximo a temperatura de fusão, em  $2298^\circ\text{C}$ , e sob pressão,  $\sim 12.1 \text{ GPa}$ , ocorre uma transição da fase bcc para uma fase hexagonal [13]. Uma transição de fase bcc para monoclinica ocorre em condições de alta pressão e altas temperaturas [14]. O presente trabalho não pretende se estender a este tipo de estudo sendo a fase bcc a única desejável.

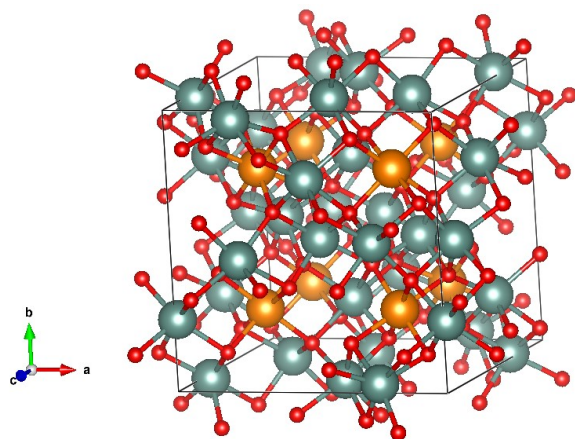


Figura 3.2- Ilustração da estrutura cristalina da ítria, padrão ICSD 82420 [15].

### 3.3- Óxido de Alumínio

O óxido de Alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), também conhecido como Alumina, possui vários polimorfos com estruturas cristalográficas diferentes. Sua aplicabilidade está condicionada a fase cristalina obtida, dentre as quais a fase alfa é a mais estável. A fase ( $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) apresenta estrutura cúbica pertencente ao grupo espacial  $Fd-3m$  com parâmetros de rede  $a = b = c = 7,914 \text{ \AA}$  e ângulos  $\alpha, \beta, \gamma = 90,00^\circ$  [16]. A fase alfa ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) tem estrutura tipo hexagonal pertencente ao grupo espacial  $R\bar{3}C$  com parâmetros de rede  $a = b = 4,754 \text{ \AA}$ ;  $c = 12,99 \text{ \AA}$ ; e ângulos  $\alpha, \beta = 90,00^\circ$ ,  $\gamma = 120,00^\circ$ . Os íons de Al estão dispostos em um sítio

octaédrico regular. A Figura 3.3 mostra a célula unitária da Alumina. Esse é um dos óxidos mais importantes da indústria elétrica, petrolífera e cerâmica [6] [17].

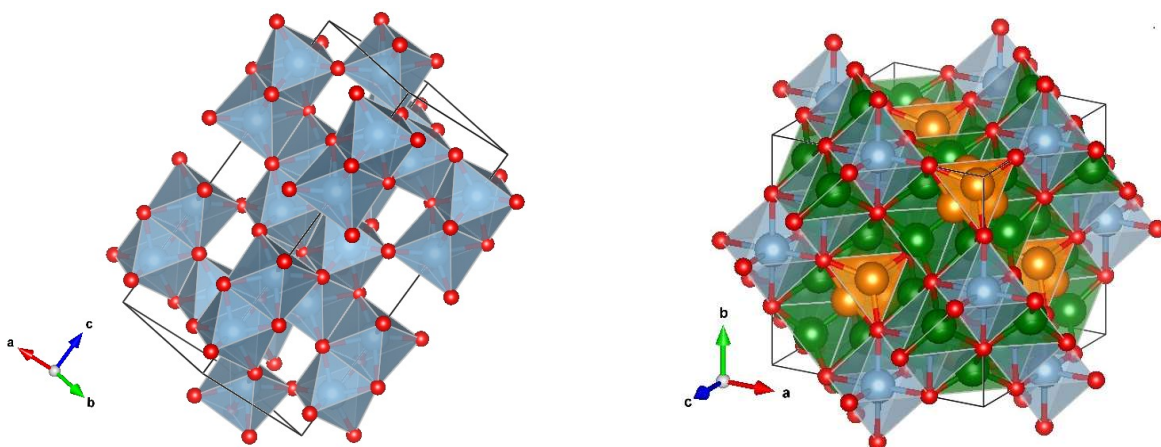


Figura 3.3- Ilustração das estruturas cristalinas da  $\alpha$ -alumina, padrão ICSD 73725 [18] e  $\gamma$ -alumina, padrão ICSD 66558 [16].

## 4- Materiais e Métodos

### 4.1-Introdução

No presente trabalho foram produzidas amostras do óxido de Ítrio ( $Y_2O_3$ ) e Alumínio ( $Al_2O_3$ ) via rota sol-gel modificada com solução de PVA. O estudo dos parâmetros de síntese foi realizado através do controle do pH da solução e da temperatura de calcinação. A seguir serão descritos os procedimentos experimentais de produção das amostras e as técnicas utilizadas para obtenção dos parâmetros de síntese.

### 4.2- Produção das amostras

O método utilizado para produção do óxido de Ítrio ( $Y_2O_3$ ) e Alumínio ( $Al_2O_3$ ) foi o processo sol-gel modificado com PVA. Esta é uma rota simples e de baixo custo quando comparada ao método sol-gel tradicional [5], que utiliza soluções contendo alcóxidos metálicos significativamente mais caros aos utilizados nesta síntese. Como esta síntese também não utiliza materiais orgânicos, ao contrário de outras rotas sol-gel alternativas já utilizadas na preparação destes óxidos [6][19], o grau de contaminação desta rota é menor quando comparada a rota sol-gel proteica [9].

Os reagentes de partidas foram Nitrato de Ítrio  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ , Nitrato de Alumínio nonahidratado  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (99,9% NEON), a depender do óxido a ser formado e Álcool Polivinílico  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$  (PVA) (Proquimios). Para pesagens dos reagentes foi utilizada uma balança de precisão Digimed modelo KN500. Inicialmente a solução PVA foi preparada dissolvendo álcool polivinílico em água destilada na proporção de 1 g: 10 ml. A solução é então mantida sob agitação à temperatura de  $80^\circ\text{C}$  por 4h formando uma solução homogênea e transparente. A solução foi então guardada em um recipiente para que fosse utilizada durante a preparação dos xerogéis da alumina e da ítria. A Figura 4.2 mostra o fluxograma com os procedimentos que foram adotados para a produção dos materiais.

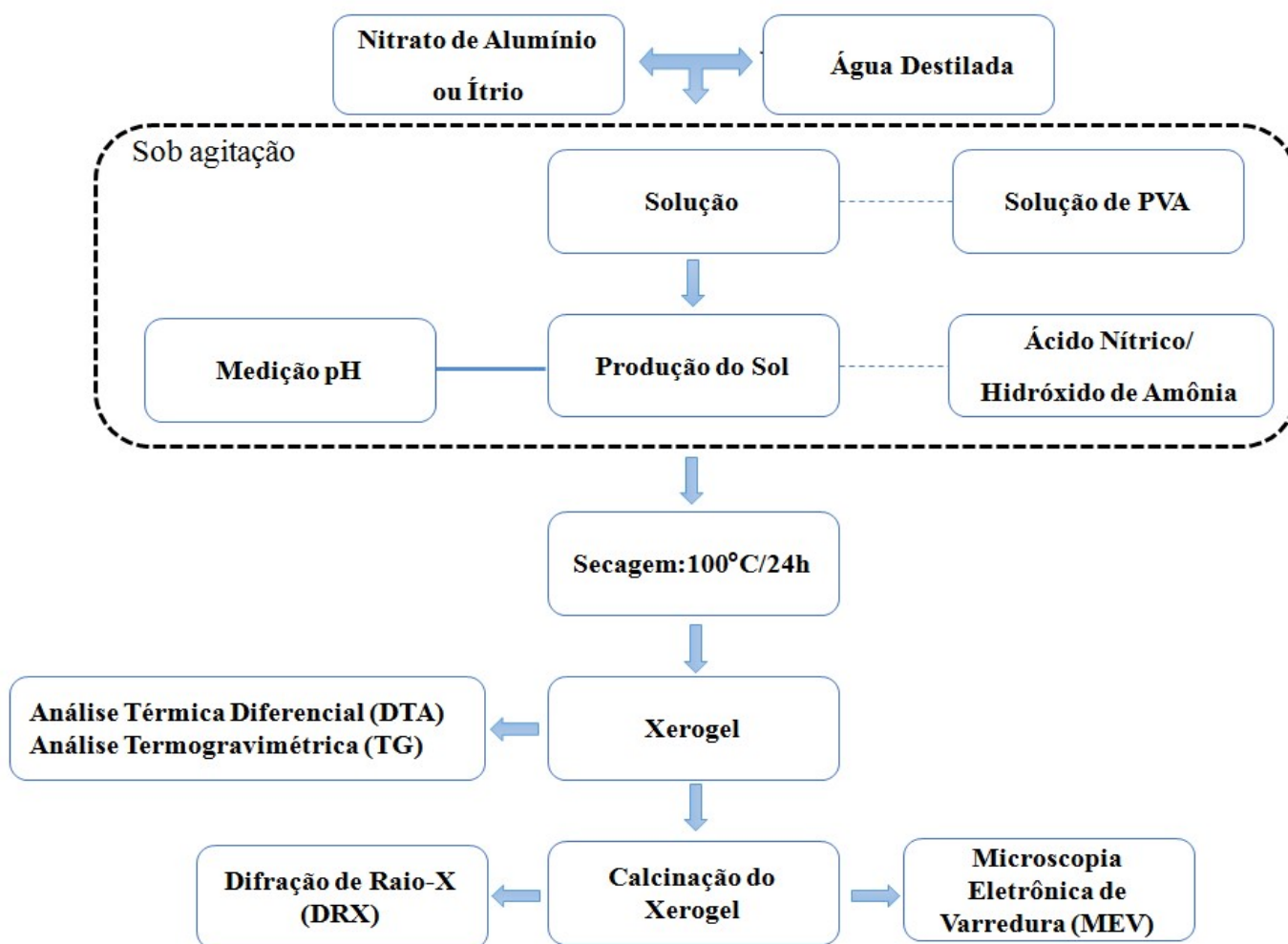


Figura 4.2- Fluxograma da etapa de produção do pó cerâmicos.

A preparação dos xerogéis dos óxidos desejados inicia-se com a pesagem dos nitratos de ítrio/alumínio, nas proporções estequiométricas desejadas, a fim de serem dissolvidos primeiramente na água destilada com concentração 0,5 mol/L. A solução de PVA foi gotejada nesta solução mantendo a proporção de 2:1 (solução com nitratos /solução de PVA). Esta primeira etapa foi realizada sob agitação em temperatura ambiente. O monitoramento do pH foi realizado através do pH metro ION PHB500. O pH de ambas soluções foram controlados utilizando Ácido Nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) (Alphatec,PA) e Hidróxido de Amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) (Alphatec,PA) com o intuito de obter soluções com pH entre  $\sim 0$  até 3. O ajuste do pH foi feito adicionado gota a gota o  $\text{HNO}_3$  monitorando os valores através do pHmetro. Após alcançar o pH desejado as soluções foram aquecidas no agitador magnético a  $150^\circ\text{C}$  por 2h. Em seguida, a solução foi posta para secar em uma estufa com temperatura de  $100^\circ\text{C}$  por 24hs para evaporação da água e formação do xerogel. Após esta etapa foram realizadas análises térmicas dos xerogéis com pH  $\sim 0$  a fim de identificar as possíveis temperaturas de produção das amostras.

Após a análise térmica, as amostras foram calcinadas em um forno elétrico e medidas de Difração de Raio-X foram realizadas para, através de comparação com os padrões dispostos na literatura, comprovar ou não a formação da fase desejada. Com as medidas de DRX foi possível calcular a estimativas de tamanho de cristalito e por último, afim de verificar se as partículas dos óxidos são nanométricas foram feitas medidas de Microscopia Eletrônica Varredura (MEV).

#### **4.3- Análise Térmica Diferencial (DTA) e Análise Termogravimétrica (TG)**

Análise termogravimétrica (*Thermogravimetric analysis* - TGA) é o estudo da variação de massa da amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação), como uma função da temperatura e/ou tempo. A TGA é importante para avaliar e identificar os processos de decomposição e cristalização determinando as temperaturas e a quantidade de material envolvida.

A análise térmica diferencial (*Differential thermal analysis* – DTA) refere-se ao estudo da variação de temperatura entre a amostra e uma referência inerente quando o sistema é submetido a um programa térmico controlado, de aquecimento ou resfriamento. As variações na temperatura da amostra decorrem de reações de redução ou oxidação, decomposição, cristalização, transições de fase, entre outras. Nas curvas de DTA os vales identificam reações

endotérmicas enquanto picos identificam reações exotérmicas. O conjunto destas análises permite aferir as mudanças físicas ou químicas de um material em função da temperatura. As medidas dos xerogéis de  $Y_2O_3$  e  $Al_2O_3$ , da solução com pH  $\sim 0$ , foram realizadas em atmosfera de ar sintético, com fluxo de 100 ml/min, a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, desde a temperatura ambiente até 1200°C. O objetivo destas medidas foi determinar a melhor temperatura de calcinação para obtenção dos pós-cerâmicos

#### 4.4- Difração de Raio X (DRX)

A Difração de Raios X (DRX) é uma técnica importante para determinação da estrutura cristalina dos materiais. A descoberta do fenômeno de difração em cristais, que provou o comportamento ondulatório dos raios X e a periodicidade dos cristais, deve-se ao físico Von Laue. Os estudos de Laue foram ampliados pelos físicos W. L. e W. H. Bragg que obtiveram um padrão com picos bem intensos de radiação ao variar o ângulo de incidência do feixe de raios X [20].

Para explicar o fenômeno, Bragg supôs que as ondas incidentes são refletidas especularmente pelos planos paralelos formados por átomos no cristal. Os picos de difração são encontrados quando existe a interferência construtiva das ondas refletidas por diferentes planos. Para que a interferência construtiva ocorra, é necessário que a diferença entre as distâncias percorridas pelos raios X difratados pelos átomos nos diferentes planos cristalinos, seja igual ao múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente (*Lei de Bragg*) [20]. Esta expressão ficou conhecida como lei de Bragg, dada pela equação 4.4:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (4.4)$$

Onde  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $d$  é a distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de incidência.



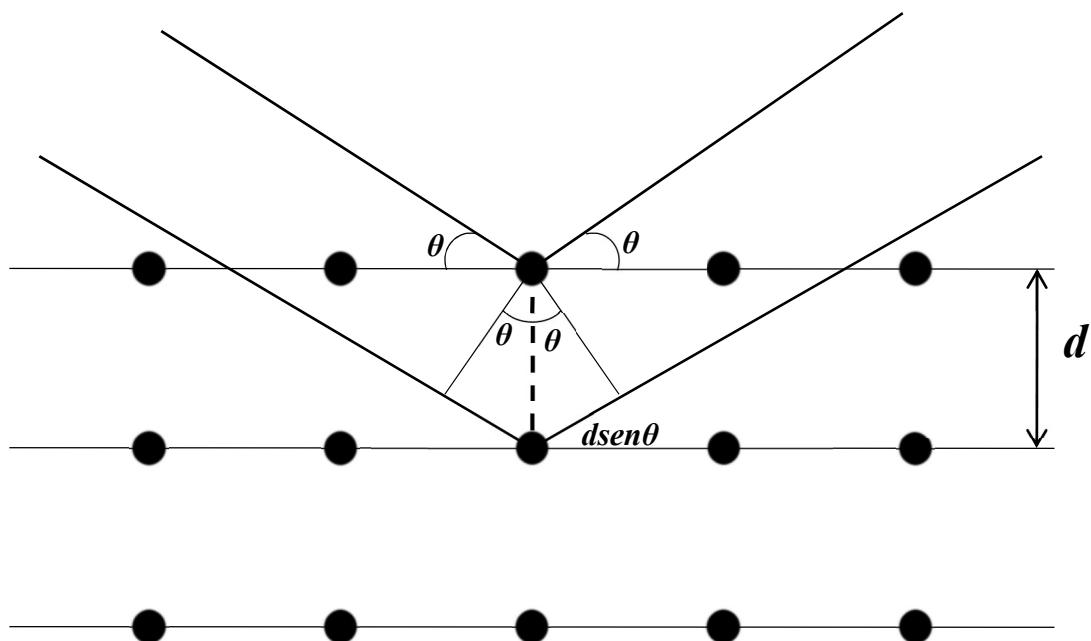


Figura 4.4- Esquema de difração de raios-X, segundo a lei de Bragg.

As medidas de difratometria de raios X foram feitas no difratômetro da Rigaku RINT 2000/PC, no modo de varredura contínua com velocidade de 1°/ min, em um intervalo angular de  $2\theta$  entre 20° e 90°, usando uma fenda de 10mm e radiação  $K\alpha$  do Co ( $\lambda = 1,70926 \text{ \AA}$ ), operando no regime de 40 kV/40 mA. Os padrões para comparação foram obtidos utilizando o banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*), disponível para acesso online.

#### 4.5- A Equação de Scherrer e Cálculo Tamanho do Cristalito

A equação de Scherrer é uma das mais utilizadas para calcular o tamanho dos cristalitos através da largura à meia altura do pico de difração (FWHM-Full Width at Half Maximum). Esta expressão (4.5) relaciona de forma simplificada o tamanho do cristalito a largura à meia altura dos picos de difração ( $\beta$ ), o comprimento de onda da radiação incidente ( $\lambda$ ) o ângulo de difração ou ângulo Bragg ( $\theta_B$ ) de cada pico e um fator de correção ( $K$ ) [22].

$$\left( t = \frac{K\lambda}{\theta_B \cos \theta_B} \right) \quad (4.5)$$

A dedução desta expressão leva em consideração que o perfil do pico de difração era uma Gaussiana, que os cristais eram cúbicos, pequenos e de tamanhos uniformes. Uma forma mais geral que independe da distribuição da forma do cristalito e de sua simetria foi desenvolvida posteriormente. Sua derivação leva a uma dimensão efetiva  $t$  que leva a uma equação idêntica àquela encontrada por Scherrer, e o valor de  $K=0,89$ . O valor de  $K$  pode variar entre 0,89 e 1,39, e quando é considerado igual a 1 (um), o erro no tamanho da partícula é da ordem de  $\pm 10\%$  [21]. Esta expressão pode ser aplicada para todos os picos que estejam isolados no difratograma, já que a presença de picos superpostos podem alterar o cálculo do valor  $\beta$ .

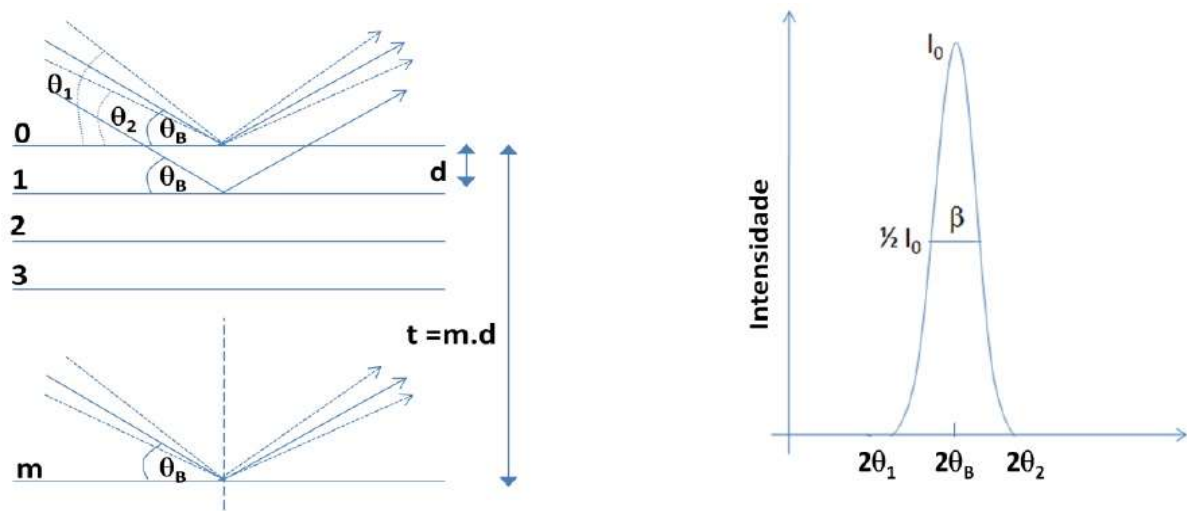


Figura 4.5-Modelo de Scherrer para o cálculo de tamanho de Cristalito [21].

#### 4.6- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização bastante utilizada para estudar a morfologia de partículas, grãos, contornos de grãos de materiais sólidos. Nesta técnica os elétrons são gerados em um canhão de elétrons e acelerados até se chocarem com a amostra. Um conjunto de lentes eletromagnéticas focaliza o feixe que em geral tem diâmetro de 1 a 2 nm. As interações entre o feixe de elétrons e os átomos do material resultarão em elétrons (secundários ou retroespalhados), fótons (raios X característicos) emitidos da amostra entre outros. A imagem é formada capturando os elétrons secundários ou retroespalhado [23]. A medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície [24].

Os elétrons secundários resultam na interação do feixe eletrônico com o material da amostra, onde fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e obtenção de imagens de alta resolução, já os retroespalhados obtêm-se imagens de composição [25].

A preparação das amostras para realização das imagens constitui inicialmente em passar uma fina camada de tina de carbono na porta amostra para colar a pastilha de carbono, posteriormente foi posto para secar na estufa a 150°C/30min. Em seguida foi feita a dispersão do pó em água destilada no equipamento Ultrasonic Processor Cole Parmer, com potência de 5%, por um período de 5 minutos. Após isso, a solução foi gotejada na superfície polida da pastilha de grafite usada como porta amostra. As medidas foram realizadas no Centro Multiusuários de Nanotecnologia da Universidade Federal de Sergipe (CMNano-UFS) em um equipamento MEV-FEG da marca JEOL, modelo JSM-7500F, com magnificação de 25 a um milhão de vezes.

## **5- Resultados e Discursões**

### **5.1- Analise Térmica Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

As curvas de DTA e TG do xerogel Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estão representadas na Figura 5.1. Nessas curvas pode-se observar um evento térmico entre 100°C e 150°C acompanhado com perda de ~ 6 % da massa. Esses eventos podem estar associados a perda de água adsorvida e presente na estrutura do xerogel. A partir de 150°C até 450°C umas séries de eventos térmicos acontecem acompanhados de uma perda de ~ 63% da massa. Estes eventos podem estar relacionados a eliminação de água presente na estrutura, quebra das cadeias poliméricas seguido da eliminação de material orgânico ou cristalização das fases metaestáveis da alumina. Devido à grande perda de massa nas etapas anteriores a terceira etapa não pode ser visualizada claramente na Figura 5.1.

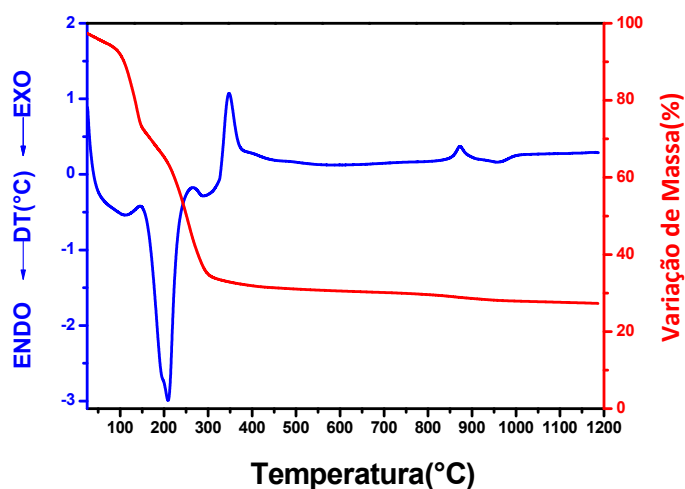


Figura 5.1- DTA/TG do xerogel de Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) produzida com pH~0

A Figura 5.1.1 apresenta com mais detalhes os eventos térmicos presentes entre as temperaturas de 700°C e 1200°C e a curva da derivada da curva TG (DTG). Esta forma de visualização permite observar com mais clareza os eventos térmicos relacionados à terceira parte. Percebem-se uma banda exotérmica em aproximadamente 900°C acompanhado de uma pequena perda de massa. Após este evento observa-se um vale endotérmico em aproximadamente 1000°C, a amostra perde massa continuamente até o final da medida. Esses eventos podem estar relacionados aos processos típicos de cristalização da fase desejada.

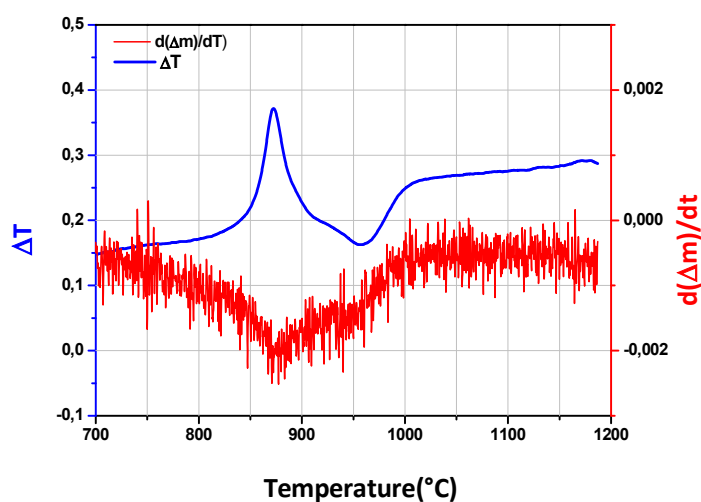


Figura 5.1.1- Análise Termogravimétrica diferencial do xerogel Alumina do pH~0 a parti 700°C

A partir dos resultados adquiridos com as análises térmicas, foi possível verificar as temperaturas de calcinação para a formação dos óxidos nas fases desejadas. O aquecimento foi realizado com uma taxa de 10°C/min e temperaturas de patamar variaram de 900°C até 1100°C para óxido de alumínio. O tempo da temperatura de patamar escolhido foi de 1h e o resfriamento ocorreu naturalmente até temperatura ambiente. A amostra foi calcinada e em seguida medidas de DRX foram realizadas a fim de verificar a formação das fases cristalinas.

## 5.2- Difração de Raios X do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Foram realizadas medidas DRX para as amostras de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produzidas com pH~0 a pH 3, nas temperaturas de 900°C à 1100°C por tempo 1h. Os resultados estão dispostos nas Figuras de 5.2 a 5.2.3. A Figura 5.2 apresenta o difratograma das amostras preparadas em diferentes temperaturas para a solução com pH ~0. Os padrões nas temperaturas de 900°C e 1000°C mostra uma banda amorfa e picos que dão indicio que a fase de transição  $\chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esteja sendo formada. Em 1100°C o padrão de difração muda, observa-se que nessa temperatura a formação da fase  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Com estes resultados preliminares pode-se afirmar que a alumina é formada na fase cúbica á 900°C e 1000°C por 1 h e na fase alfa-alumina temperatura 1100°C/1h.

Entretanto, sabe-se que a variação do pH da amostra pode influenciar a formação da fase cristalina e induzir a formação dos óxidos em temperaturas menores [19]. Para testar esta hipótese as temperaturas de patamar foram fixadas e o pH das soluções foi variado.

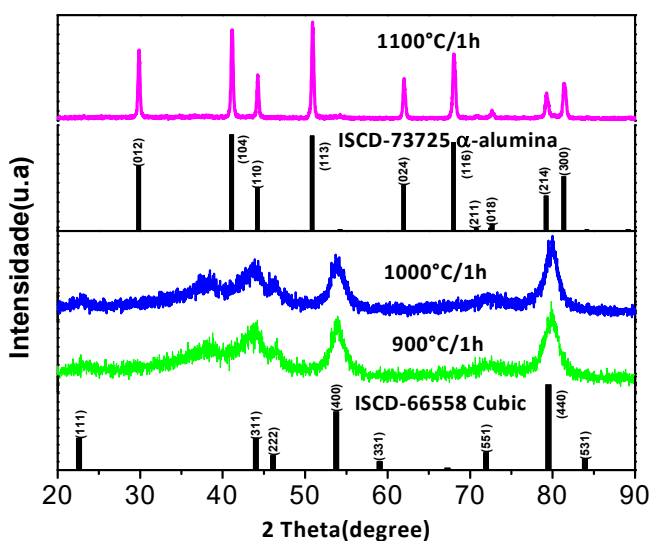


Figura 5.2- Difratogramas das amostras de Alumina da solução com pH~0 produzidas em diferentes de temperatura.

As Figuras 5.2.1 e 5.2.2 mostram os difratogramas das amostras produzidas com temperaturas de patamar de 900°C e 1000°C por 1h variando o pH de ~0 até 3. Em todos os padrões das amostras produzidas a 900°C e 1000°C/1h com diferentes pH picos relacionados a fase  $\chi$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram encontrados. Observamos que a 1000°C no pH 3 já aparece indícios da fase  $\alpha$ -alumina. Entretanto os padrões das amostras produzidas a 1100°C/1h (Figura5.2.3) mostraram apenas a formação da fase da  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, logo, conclui-se que esta é a melhor temperatura para obtenção da fase alfa da alumina. Conclui-se que a variação do pH não provocou mudanças nos padrões de difração das amostras, porém a temperatura pode influenciar na formação da fase para óxido de Alumina. No entanto, é errado afirmar apenas por esta medida que o tamanho do cristalito, o tamanho da partícula e a formação microestruturada da mesma não tenham sido alteradas.

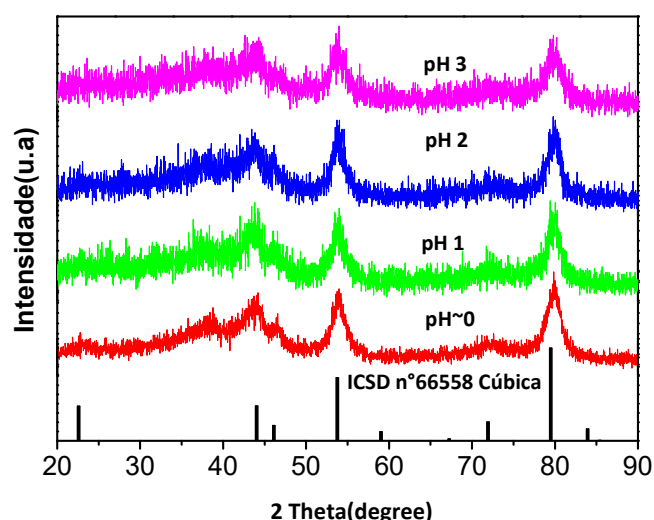


Figura 5.2.1- Difratograma da amostra do Alumina produzida a 900°C/1h com variação de pH.

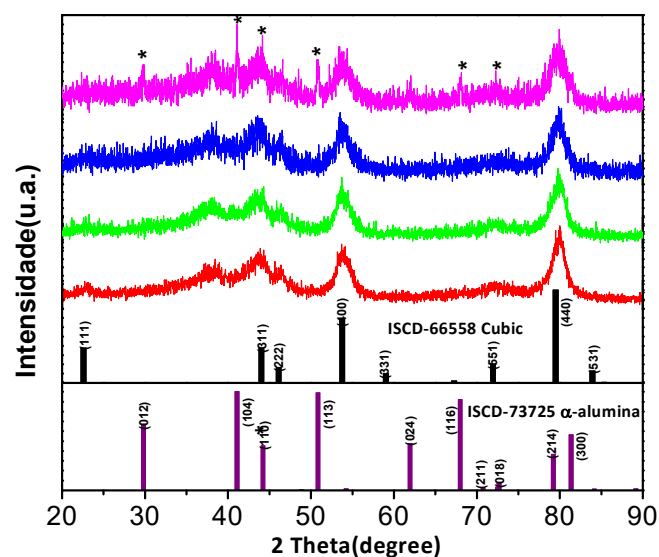


Figura 5.2.2- Difratoograma da amostra do Alumina produzida a 1000°C/1h com variação de pH.

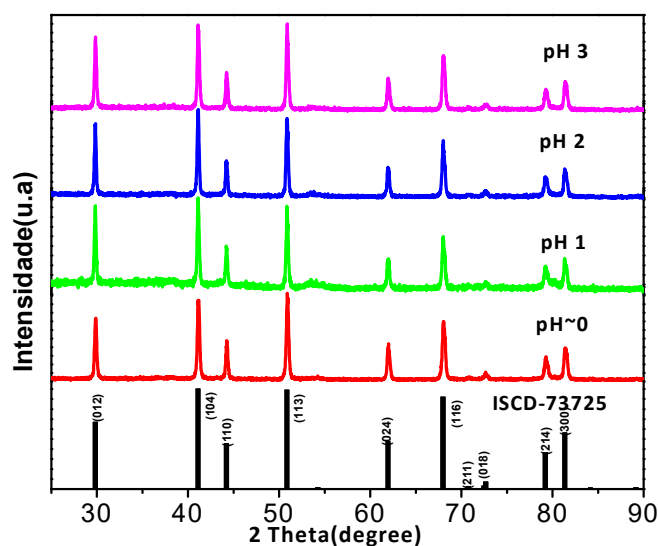


Figura 5.2.3- Difratoograma da amostra do Alumina produzida a 1100°C/1h com variação de pH.

### 5.3- Tamanho de Cristalito

A estimativa do tamanho do cristalito foi calculada através da equação de Scherrer (4.5), considerando o formato esféricos para eles, portanto,  $K=0,89$ . O alargamento instrumental ( $\beta_{\text{experimental}}$ ) precisa ser descontado para que os tamanhos de cristalito obtidos pela equação de Scherrer para que o alargamento do pico de difração que seja considerado tenha apenas a influência do alargamento natural devido ao tamanho dos cristalitos [26].

A colaboração do alargamento instrumental ( $\beta_{\text{instrumental}}$ ) é selecionada usando-se como referência uma medida experimental de difração de raios-X para uma amostra padrão, em que efeitos de deformação estrutural e tamanho podem ser desprezíveis [27][28][29]. Os valores instrumentais foram adquiridos através de uma amostra padrão do Silício (Si), por possuir uma fase cristalina única, tamanho de cristalito acima de 1 micrometro e ausente de deformações.

A Figura 5.3 mostra a estimativa do tamanho do cristalito para as amostras produzidas a 900°C/1h com variação de pH da alumina. A linha pontilhada é apenas para facilitar a visualização da tendência a dos resultados e pode-se observar um efeito interessante do pH da solução precursora, o tamanho de cristalito cresce até um valor máximo no pH 2 decrescendo significativamente para valor de pH 3, atingindo o seu valor mínimo. O menor tamanho de cristalito encontrado foi de 11 nm para a amostra produzida com valor de pH 3.

Na Figura 5.3.1 mostra a estimativa do tamanho do cristalito para as amostras produzidas a 1100°C com variação também de pH da alumina. Observamos também efeito interessante do pH da solução precursora, o tamanho de cristalito cresce até um valor máximo no pH 1 e decrescendo significativamente para valores de pH acima de 2, atingindo o valor mínimo para o pH 3. O menor tamanho de cristalito encontrado foi de 50nm para a amostra produzida com valor de pH3. Na literatura é relatada para o mesmo pH um tamanho de cristalito de 42nm para alumina produzida via rota húmica [30].

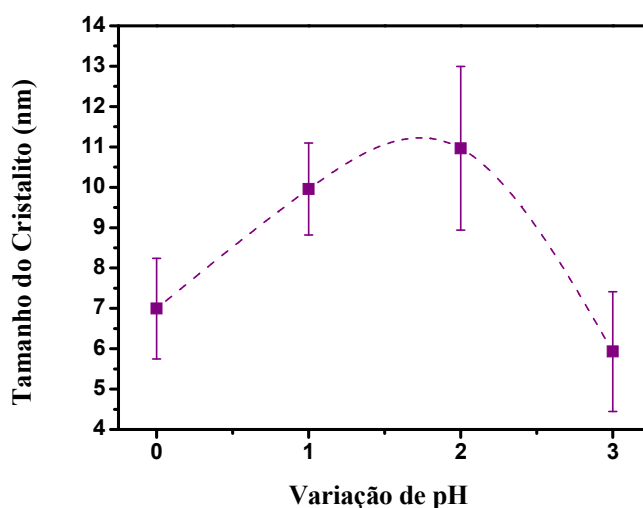


Figura 5.3- Gráfico do tamanho de cristalito (nm) versus Variação pH para as amostras produzidas a 900°C/1h do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



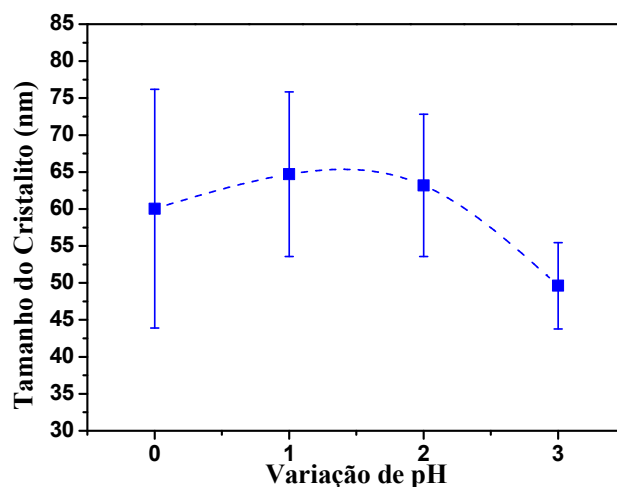
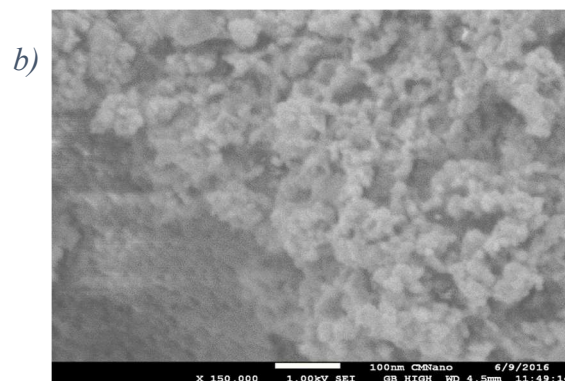
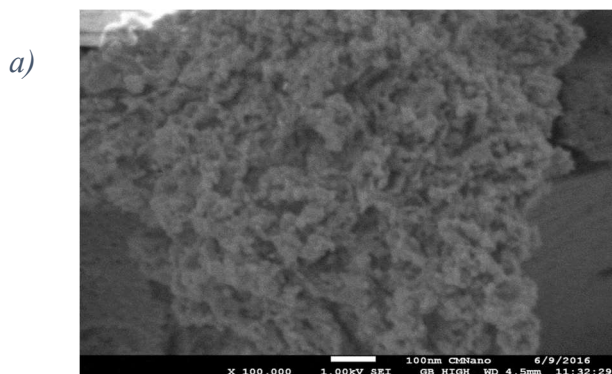


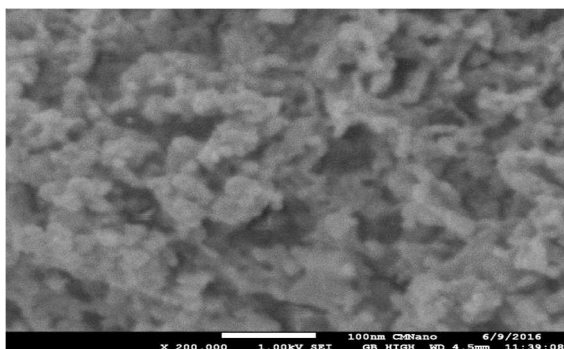
Figura 5.3.1- Gráfico do tamanho de cristalito (nm) versus Variação pH para as amostras produzidas a 1100°C/1h do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### 5.4- Microscopia Eletrônica Varredura (MEV)

As Figura 5.4 (a-d) apresentam as micrografias do óxido de alumínio produzido com pH~0 na temperatura de 1100°C. Pode-se observar como uma visão geral que a amostra é composta de um grande aglomerado de partículas com formato esférico. Por não estarem separadas não foi possível estimar corretamente o seu tamanho. Isso pode ter sido causado pelo reagente usado durante a dispersão das partículas que acabou favorecendo a aglomeração das partículas. Coletado imagens de outra região da amostra (Figura 5.4 (d)) nota-se a presença de partículas maiores com um formato semelhante ao paralelepípedo. Duas hipóteses são propostas para essa diferença. A primeira é que se trata de partículas aglomeradas que coalesceram e formaram partículas maiores. A segunda é que se trata de partículas da fase cúbica  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que foi detectada na difratometria de Raios X. Apesar do grau de aglomeração das partículas, podemos ver que a maior parte delas possui tamanho da ordem de nanômetros.



c)



d)

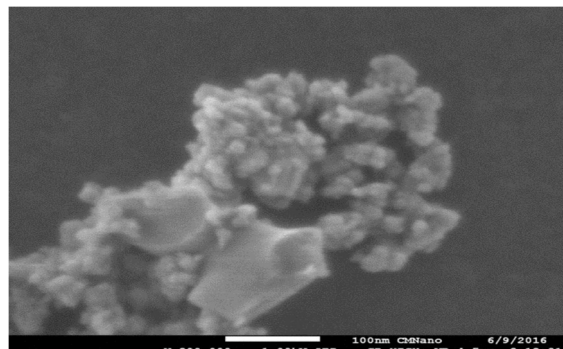


Figura 5.4- Micrografias obtidas por MEV da amostra do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  produzido a  $1100^\circ\text{C}/1\text{h}$  com  $\text{pH}\sim 0$  tiradas de diferentes regiões da amostra.

### 5.5- Análise Térmica $\text{Y}_2\text{O}_3$

Na Figura 5.5 está representada a curva DTA/TG do xerogel de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  que tem um comportamento semelhante ao xerogel de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em termos da análise termogravimétrica. Semelhante ao xerogel de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pode-se observar até  $200^\circ\text{C}$  existe um evento térmico seguido de uma perda de  $\sim 17\%$  da massa que está relacionado à perda de água adsorvida na estrutural do xerogel. Na faixa entre 200 e  $400^\circ\text{C}$  ocorre uma série de eventos térmicos associados com a perda de massa. Estes eventos foram relacionados à quebra das cadeias poliméricas e a perda do material orgânico.

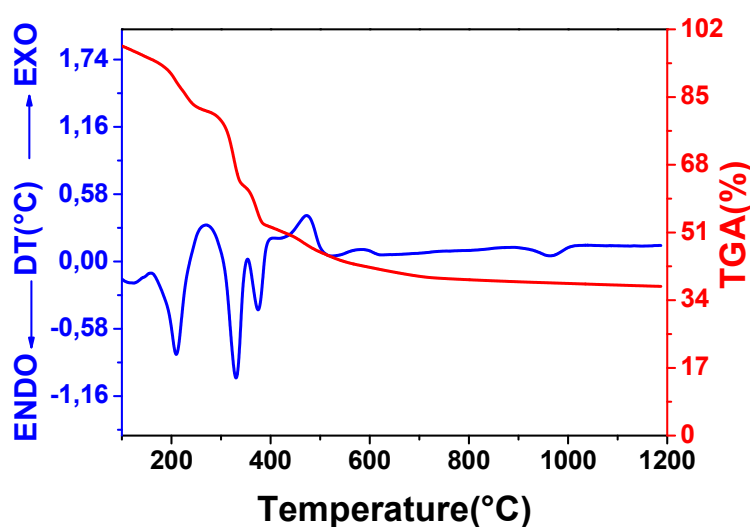


Figura 5.5- DTA/TG do xerogel de ítria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) produzida com  $\text{pH}\sim 0$ .

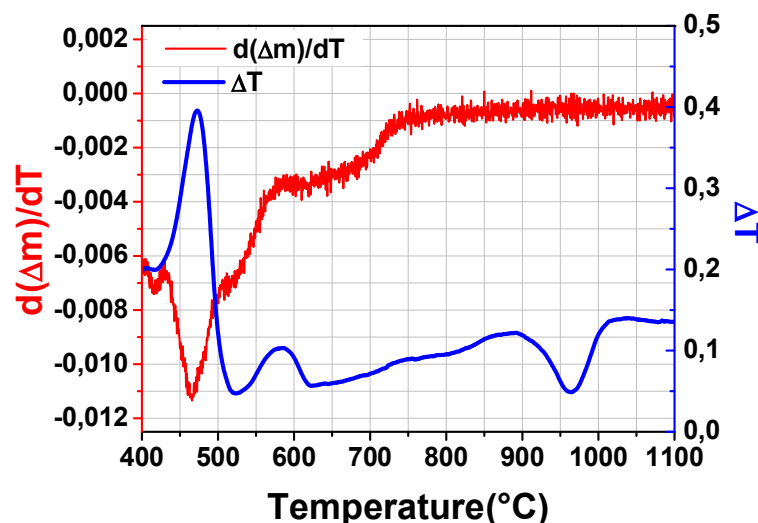


Figura 5.5.1-Termogravimetria diferencial análise térmica diferencial do xerogel de Alumina ( $Y_2O_3$ ) do pH~0 a partir de 400°C.

Para uma melhor visão dos eventos térmicos presentes acima de 400°C a derivada da curva TG (DTG) é apresentada na Figura 5.5.1. Em 500°C existe um evento exotérmico seguido de perda de massa que pode estar relacionada à formação da fase desejada do  $Y_2O_3$ . Em torno de 950°C se observa outro evento térmico que não está acompanhado de nenhuma mudança na massa do material, uma hipótese seria uma mudança de fase da ítria.

A partir dos resultados adquiridos com as análises térmicas, foi possível verificar as temperaturas de calcinação para a formação do óxido na fase desejada. Para óxido de ítrio 500°C até 800°C com o tempo de calcinação escolhido 1h e o resfriamento ocorreu naturalmente até temperatura ambiente. As amostras foram calcinadas e em seguida medidas de DRX foram realizadas a fim de verificar a formação das fases cristalinas.

## 5.6- Difração de Raios X

O mesmo estudo foi realizado para as amostras de  $Y_2O_3$  que foram preparadas com diferentes pH ~0,1,2 e 3 e calcinadas em diferentes temperaturas. A Figura 5.6 mostra o difratograma das amostras produzidas com diferentes de temperaturas e pH ~0. Em todas as temperaturas foi verificada a formação da fase do cúbica do  $Y_2O_3$ , porém na amostra preparada com temperatura de patamar de 500°C existe um pico de uma fase não identificada. Com o aumento da temperatura esse pico desaparece e o pico principal se torna mais estreito.

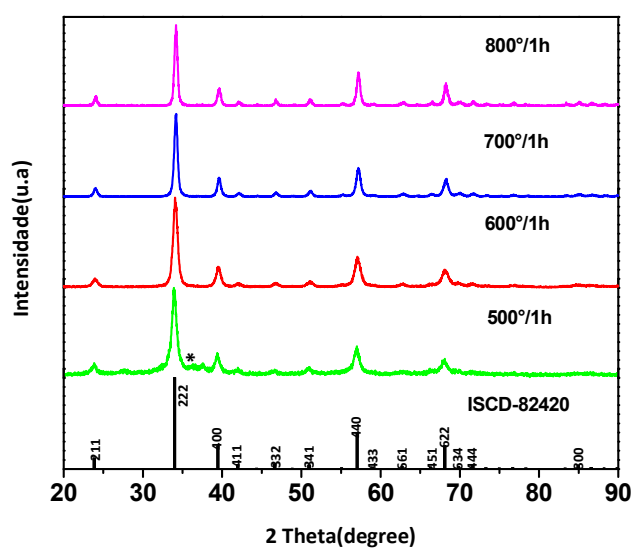


Figura 5.6- Difratomogramas das amostras de Ítria da solução com pH~0 produzidas em diferentes de temperaturas.

A Figura 5.6.1 apresenta os difratogramas das amostras calcinadas a 500°C/1h com diferentes valores de pH. As amostras com pH 0 e 1 apresentaram um conjunto de picos de fases não identificadas. Estes picos não foram encontrados para as amostras com pH 2 e 3 demonstrando que soluções mais básicas podem favorecer a formação do material em temperaturas mais baixas. Na literatura Gomes et. a encontrou um resultado semelhante utilizando a rota sol-gel proteico [31].

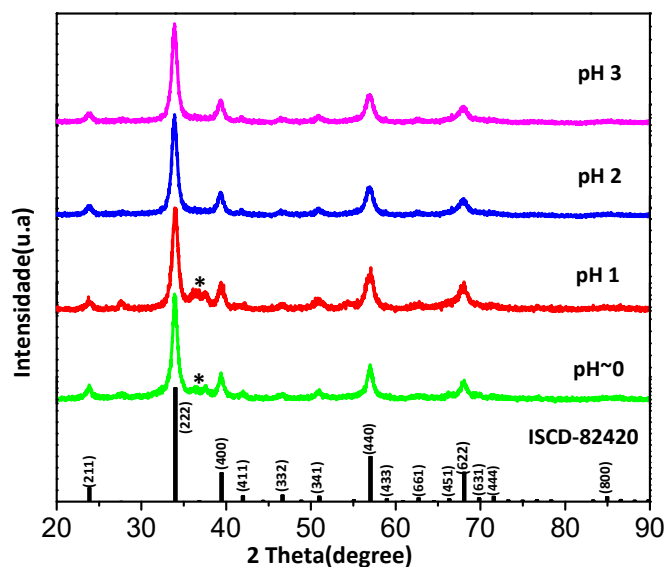


Figura 5.6.1- Difratomogramas das amostras de Ítria da solução produzidas a 500°C/1h com diferentes pH.

O mesmo estudo foi realizado na temperatura de 600°C, 700°C e 800°C (Figura 5.6.2 a 5.6.4). Notamos de diferente para amostra do óxido de ítria é que a medida que o pH aumenta observamos um alargamento dos picos nas temperaturas mais baixas, porém a medida que a temperatura aumento notamos um estreitamento dos picos mesmo com o aumento do pH. Esse evento pode ser indicativo que em temperaturas menores e pH mais elevado o tamanho do cristalito seja menor.

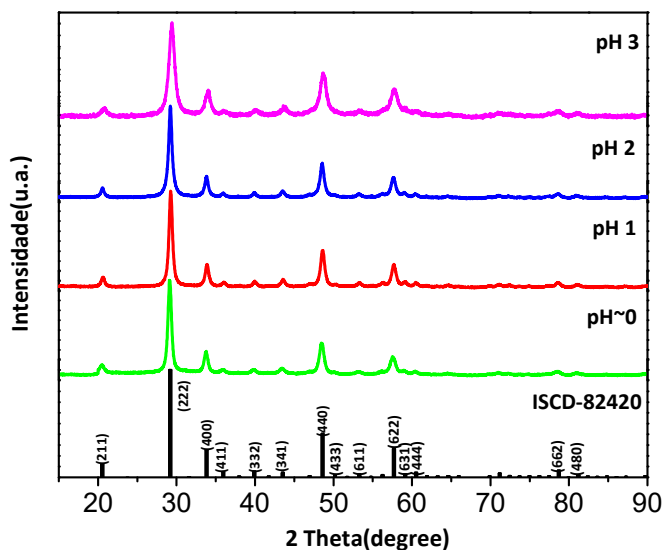


Figura 5.6.2- Difratomogramas das amostras de Ítria da solução produzidas a 600°C/1h com diferentes pH.

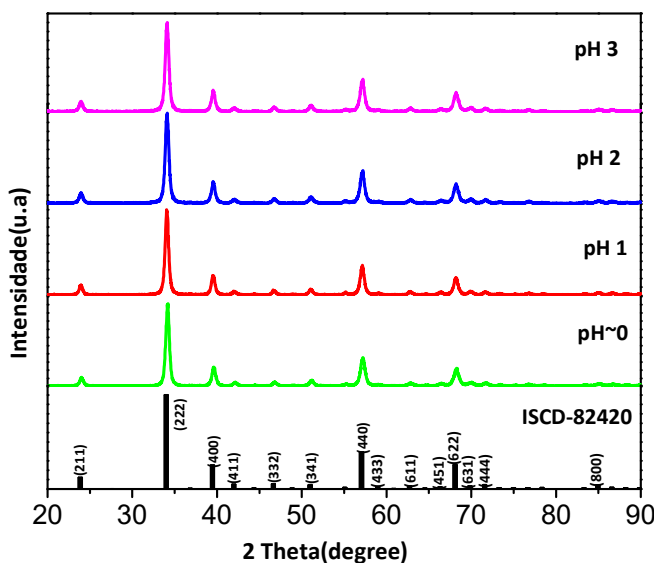


Figura 5.6.3- Difratomogramas das amostras de Ítria da solução produzidas a 700°C/1h com diferentes pH.

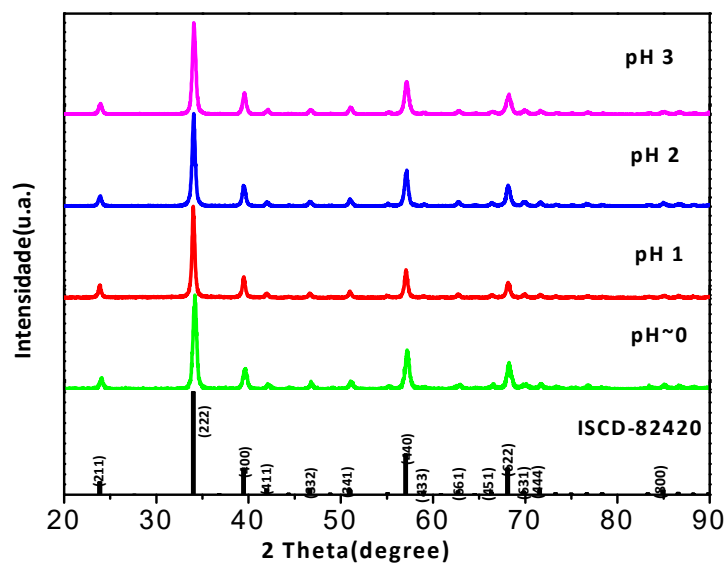


Figura 5.6.4- Difratomogramas das amostras de Ítria da solução produzidas a 800°C/1h com diferentes pH.

### 5.7- Tamanho de Cristalito

Da mesma maneira que foi calculado a estimativa do tamanho do cristalito para o óxido de alumínio, foi realizado o cálculo para óxido de ítrio. A estimativa do tamanho do cristalito foi calculada utilizando os mesmos parâmetros e equação do cálculo do óxido de alumínio.

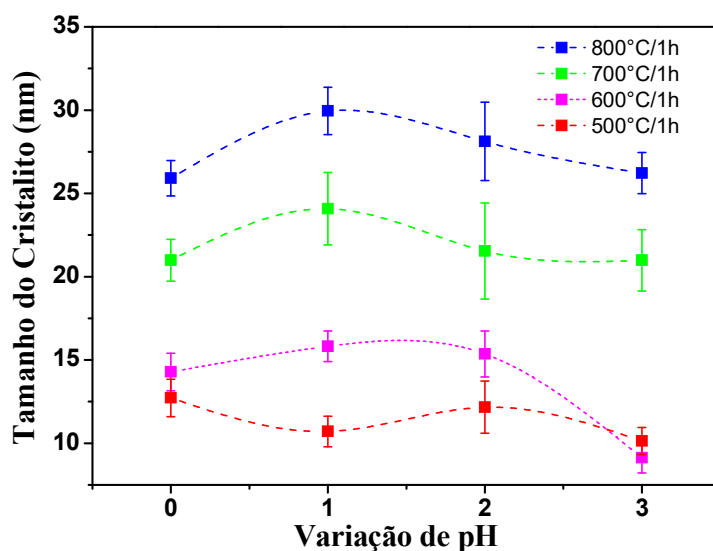


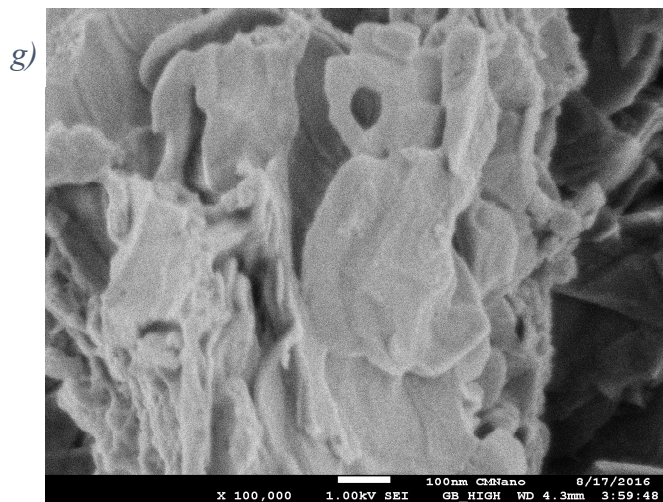
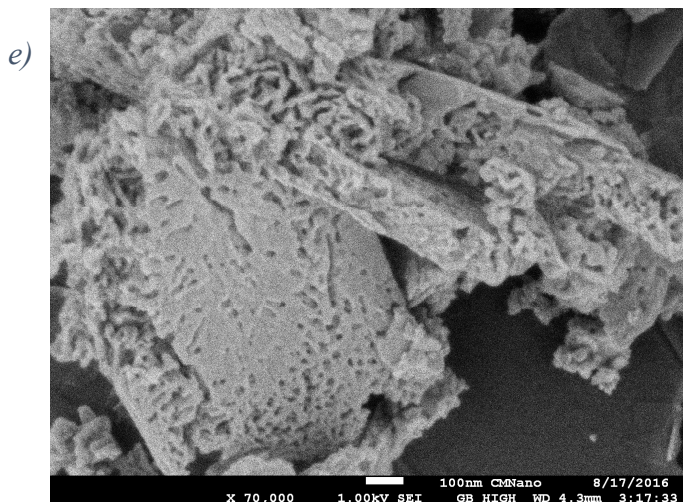
Figura 5.7- Gráfico do tamanho de cristalito (nm) versus Variação pH para as amostras  $Y_2O_3$  em diferentes temperaturas.

Nota-se uma clara influência no tamanho do cristalito devido a variação do pH e a temperatura. O menor tamanho de cristalito encontrado foi de 9nm para amostra com pH3 na temperatura de 600°C. Observamos que quanto maior temperatura maior o tamanho do cristalito. Foi relatado na literatura um tamanho de cristalito para métodos diferentes como Pechini que descreve um tamanho de cristalito de 8nm sem controle de pH [32] e pelo método sol-gel proteico relatado tamanho de cristalito de 9nm para amostras sem controle de pH e pH 5 [31].

### 5.8-Microscopia Eletrônica Varredura (MEV)

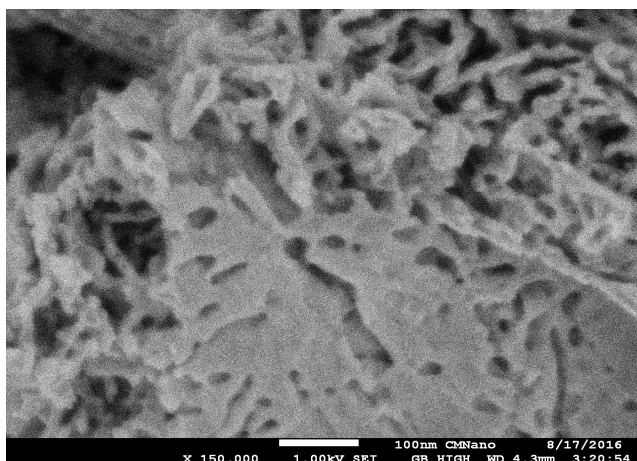
Nas Figura 5.8 (e-h) são apresentas as micrografias do Óxido de Ítria com pH~0 na temperatura de 700°C/1h. O formato das partículas difere bastante do que foi encontrado para a alumina. Diferente das amostras de alumina, a amostra de ítria não parece ter um conjunto de partículas aglomeradas e sim possuir um corpo esponjoso. Isso fica bastante nítido nas figuras 5.8 (e), (f) e (h).

Na Figura 5.8 (g) mostra que as partículas são formadas por um conjunto de lâminas e com o aumento da magnificação observa-se que as lamina possuem poros com tamanhos nanométricos. Esta forma é bem diferente da encontrada quando a ítria é produzida via o método sol-gel com PVA sem o controle de pH [33] ou sol-gel utilizando ácido cítrico [34]. Em ambos os casos as partículas têm formato esférico e bem definidas com tamanhos médios entre 35 e 50nm.

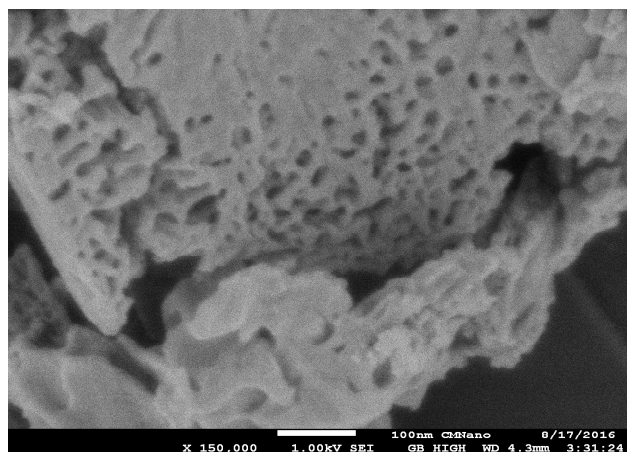




f)



h)



## 6-Conclusões

### 6- Conclusões

O presente trabalho buscou avaliar o método de produção dos óxidos Ítrio ( $Y_2O_3$ ) e Alumínio ( $Al_2O_3$ ), bem como suas características estruturais e microestruturadas, dando ênfase estudo da variação de pH para produção dos óxidos e o entendimento dos processos. Para isso foram utilizadas técnicas experimentais como, DTA/TG, difração de raio-x (DRX) e microscopia eletrônica (MEV).

De acordo com resultados apresentados conclui-se que a rota sol-gel modificada com PVA mostrou satisfatória na produção dos óxidos de Ítrio e Alumino com diferentes pH. As técnicas de análise térmica foi indispensável para determinação das melhores condições de calcinação para obtenção das fases desejada.

Calcinando o óxido de alumino e ítrio variando o pH e a temperatura, mantendo um tempo fixo 1 hora concluímos através da difração de Raios X que a melhor temperatura para formação da fase cristalina da  $\chi$ -alumina é de  $900^\circ C/1h$  para todos valores de pH, porém para formação da fase  $\alpha$ -alumina  $1100^\circ C/1h$  para todos pH. Já para a  $Y_2O_3$  foi possível verificar a formação da fase desejada a  $500^\circ C/1h$ . As amostras com pH 2 e 3 mostraram formação da fase pura indicando que uma solução com pH menos ácida favorece a formação deste material em menores temperaturas.

Tanto para amostra de  $Al_2O_3$  quanto para o  $Y_2O_3$  foi possível observar que a variação de pH influencia no tamanho dos cristalitos, mas não de forma linear. Os tamanhos de cristalito estimados para  $Y_2O_3$  estão entre 9 e 16 nm e para o  $Al_2O_3$  estavam entre 49 a 65 nm. Estes tamanhos são próximos dos encontrados para os mesmos óxidos utilizando rotas químicas diferentes.



Os resultados de MEV confirmaram que o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e o  $\text{Y}_2\text{O}_3$  possuem partículas com tamanhos da ordem de nanômetros. Notamos que o óxido de alumínio apresenta estrutura com formato esférico, enquanto que o óxido de ítrio mostra estrutura esponjosa composta de lâminas porosas.

## 7 – Próximas etapas do trabalho

- Refinamento das amostras para determinação dos parâmetros de rede das amostras que apresentaram fase;
- Calcinar o  $\text{Y}_2\text{O}_3$  em temperaturas maiores, afim de verificar se a uma transição da fase ítria;
- Realizar medidas de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras com diferentes pH, para verificar a influência do mesmo sobre o tamanho da partícula;
- Calcular o tamanho das partículas das amostras produzidas através dos resultados das imagens do MEV.
- Produzir amostras com pH mais básico para verificar a influência para formação dos óxidos em tamanho nanométrico.
- Variar a proporção de PVA para produção das amostras.

## 8 – Bibliografia

- [1] P. Du, L. Song, J. Xiong, and H. Cao, “Photocatalytic degradation of Rhodamine B using electrospun  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$  nanofibers: a comparative study,” *J. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 24, pp. 8386–8392, Dec. 2013.
- [2] J. Feng, T. Liu, Y. Xu, J. Zhao, and Y. He, “Effects of PVA content on the synthesis of  $\text{LaFeO}_3$  via sol–gel route,” *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 4, pp. 1203–1207, May 2011.
- [3] S. A. Cicillini, “Síntese e caracterização de compostos de Terras Raras com Pontencial aplicação na detecção de radiação ionizante,” Universidade de São Paulo, 2006.
- [4] J. Zarzycki, “Past and present of sol-gel science and technology,” *J. Sol-Gel Sci.*

- Technol.*, vol. 8, no. 1–3, pp. 17–22, Feb. 1997.
- [5] D. Segal, “Chemical synthesis of ceramic materials,” *J. Mater. Chem.*, vol. 7, no. 8, pp. 1297–1305, 1997.
  - [6] G. C. Cunha, “SÍNTESE DE ALFA-ALUMINA NANOESTRUTURADA NÃO DOPADA E DOPADA COM CROMO A PARTIR DA MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL E RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE CURTUME,” Universidade Federal de Sergipe, 2014.
  - [7] S. Kumar Saha, A. Pathak, and P. Pramanik, “Low-temperature preparation of fine particles of mixed oxide systems,” *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 14, no. 1, pp. 35–37, Jan. 1995.
  - [8] G. F. C. Bispo, A. B. Andrade, C. dos S Bezerra, V. C. Teixeira, D. Galante, and M. E. G. Valerio, “Luminescence in undoped  $\text{CaYAl}_3\text{O}_7$  produced via the Pechini method,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 507, pp. 119–130, Feb. 2017.
  - [9] J. MACÊDO, M. A.; SASAKI, “Patente,” INPI 0203876-5, 1998.
  - [10] F. F. Ferreira, E. Granado, W. Carvalho Jr, S. W. Kycia, D. Bruno, and R. Droppa Jr, “X-ray powder diffraction beamline at D10B of LNLS: application to the  $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$  double perovskite,” *J. Synchrotron Radiat.*, vol. 13, no. 1, pp. 46–53, Jan. 2006.
  - [11] T. T. Van *et al.*, “Nanostructure and temperature-dependent photoluminescence of Er-doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  thin films for micro-optoelectronic integrated circuits,” *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 7, p. 73512, Oct. 2006.
  - [12] O. N. Carlson, “The O-Y (Oxygen-Yttrium) system,” *Bull. Alloy Phase Diagrams*, vol. 11, no. 1, pp. 61–66, Feb. 1990.
  - [13] L. Wang *et al.*, “High-pressure induced phase transitions of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ ,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 6, p. 61921, Feb. 2009.
  - [14] H. R. Hoekstra and K. A. Gingerich, “High-Pressure B-Type Polymorphs of Some Rare-Earth Sesquioxides,” *Science (80-. )*, vol. 146, no. 3648, pp. 1163–1164, Nov. 1964.

- [15] L. Smrčok, “Rietveld refinement of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  using the Pearson VII profile shape function,” *Cryst. Res. Technol.*, vol. 24, no. 6, pp. 607–611, Jun. 1989.
- [16] R. -S Zhou and R. L. Snyder, “Structures and transformation mechanisms of the  $\eta$ ,  $\gamma$  and  $\theta$  transition aluminas,” *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 47, no. 5, pp. 617–630, 1991.
- [17] V. C. Teixeira, P. J. R. Montes, and M. E. G. Valerio, “Structural and optical characterizations of  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\text{:Ce}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$  nanoparticles produced via a hybrid route,” *Opt. Mater. (Amst)*, vol. 36, no. 9, pp. 1580–1590, Jul. 2014.
- [18] M. G. Paton and E. N. Maslen, “A refinement of the crystal structure of yttria,” *Acta Crystallogr.*, vol. 19, no. 3, pp. 307–310, Sep. 1965.
- [19] M. de Andrade Gomes, M. Ernesto Giroldo Valerio, and Z. Soares Macedo, “Particle Size Control of  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$  Prepared via a Coconut Water-Assisted Sol-Gel Method,” *J. Nanomater.*, vol. 2011, pp. 1–6, 2011.
- [20] J. D. Patterson and B. C. Bailey, *Solid State Physics*. 2007.
- [21] V. de C. Teixeira, “LUMINESCENTES PARA APLICAÇÕES INDUSTRIAIS,” Universidade Federal de Sergipe, 2010.
- [22] C. T. de Meneses, “PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ESTRUTURAIS DE ÓXIDOS DE MANGANÊS OBTIDOS VIA PROCESSO SOL-GEL PROTÉICO,” UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE, 2003.
- [23] M. D. A. G. SILVA, “SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS METÁLICOS NANOCRISTALINOS,” Universidade Federal de Sergipe, 2014.
- [24] A. M. Maliska, “Microscopia Eletrônica de Varredura,” *Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise*. p. 98, 2000.
- [25] B. A. Dedavid, C. I. Gomes, and G. Machado., *Microscopia Eletrônica de Varredura*. 2007.
- [26] A. Guinier, *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*. 1994.

- [27] N. S. Gonçalves, J. A. Carvalho, Z. M. Lima, and J. M. Sasaki, "Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line broadening," *Mater. Lett.*, vol. 72, pp. 36–38, Apr. 2012.
- [28] C. T. De Meneses, "Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO por difração e absorção de raios-X," Universidade Federal de Segipe, 2007.
- [29] V. Pecharsky, P. Zavaliy, J. R. Votano, M. Parham, and L. H. Hall, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. 2009.
- [30] G. da Costa Cunha, L. P. C. Romão, and Z. S. Macedo, "Production of alpha-alumina nanoparticles using aquatic humic substances," *Powder Technol.*, vol. 254, pp. 344–351, Mar. 2014.
- [31] M. de Andrade Gomes, M. Ernesto Giroldo Valerio, and Z. Soares Macedo, "Particle Size Control of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  Prepared via a Coconut Water-Assisted Sol-Gel Method," *J. Nanomater.*, vol. 2011, pp. 1–6, 2011.
- [32] T. C. de Oliveira *et al.*, "Laser sintering and radioluminescence emission of pure and doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ceramics," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 10, pp. 16209–16212, Dec. 2014.
- [33] G. A. Sobral *et al.*, "Tailoring red-green-blue emission from  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanocrystals produced via PVA-assisted sol-gel route," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 98, pp. 81–90, Nov. 2016.
- [34] N. J. Shivaramu, K. R. Nagabhushana, B. N. Lakshminarasappa, and F. Singh, "Ion beam induced luminescence studies of sol gel derived  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Dy}^{3+}$  nanophosphors," *J. Lumin.*, vol. 169, pp. 627–634, Jan. 2016.